

WPAT - (C) Derwent

AN - 1985-290431 [47]

XA - C1985-125776

TI - Crystalline sodium silicate prepn. - by mixing water-contg. amorphous sodium silicate with inoculating amts. of crystalline sodium silicate dehydrating and further heating

DC - A60 F09

PA - (FARH) HOECHST AG

IN - RIECK HP

NP - 9

NC - 13

PN - DE3417649 A 19851114 DW1985-47 22p \*

AP: 1984DE-3417649 19840512

- EP-164552 A 19851218 DW1985-51 Ger

DSR: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

- JP60239320 A 19851128 DW1986-03

AP: 1985JP-0098150 19850510

- PT--80440 A 19860210 DW1986-12

- US4585642 A 19860429 DW1986-20

AP: 1985US-0732418 19850509

- ES8603160 A 19860401 DW1986-21

AP: 1985ES-0542982 19850509

- EP-164552 B 19900711 DW1990-28

DSR: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

- DE3578604 G 19900816 DW1990-34

- JP92076929 B 19921207 DW1993-01 C01B-033/32 8p

FD: Based on JP60239320

AP: 1985JP-0098150 19850510

PR - 1984DE-3417649 19840512

CT - DE1938756; SU-943201; US2017561; US2116423; US3285859; US3377134

1.Jnl.Ref; A3...8816; No-SR.Pub

IC - C01B-033/32 C08K-003/34 C09C-001/28

AB - DE3417649 A

In the prepn. of crystalline Na silicates having molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  1.9:1 to 3.5:1 from amorphous Na silicate, (a) water-contg. amorphous Na silicate having molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  1.7:1 to 3.75:1 and contg. 5-95wt.% water is mixed with 0.01-30 (1-15) pts. wt. of the crystalline Na silicate to be prepd. oer 100 pts. wt.  $\text{Na}_2\text{O}+\text{SiO}_2$  in the water-contg. amorphous Na silicate. (b) The reaction mixt. is dehydrated by heating. (c) The dehydrated reaction mixt. is kept at no less than 450 deg.C but below the m.pt. until the Na silicate is crystallised.

- USE/ADVANTAGE - The crystalline Na silicates are used as strengthening fillers in natural and synthetic rubber, silicone rubber, paper, for cosmetic and medical uses, e.g. in creams, ointments, toothpastes,

powders and face-masks as vehicles for oils of plant- and animal origin and biocides, as well as for the selective absorption and thickening, as catalysts and catalyst carriers. Crystalline Na silicates having molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  1.9:1 to 3.5:1 behave as ion exchangers and can be used as water-softeners. The addn. of crystal nuclei shortens the reaction time and improves the purity of the prod. (0/0)

**EPAB- EP-164552 B**

A process for the preparation of crystalline sodium silicates of laminate structure and with a molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  of 1.9:1 to 3.5:1 from amorphous sodium silicate at elevated temperature, which comprises adding to water-containing amorphous sodium silicate with a molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  of 1.7:1 to 3.75:1, and a water content of 5 to 95% by weight, 0.01 to 30 parts by weight of the crystalline sodium silicate to be prepared (per 100 parts by weight of  $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$  in the water-containing amorphous silicate), dehydrating the reaction mixture by heating, and keeping the dehydrated reaction mixture at a temperature of at least 450 deg.C, but below the melting point, until the sodium silicate has crystallised. (15pp)

**USAB- US4585642 A**

Crystalline sodium silicates with a  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio between 1.9:1 and 3.5:1 are prepd. from water contg. amorphous sodium silicate with an  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  ratio between 1.7:1 and 3.75:1 and a water content of 5-95%. The silicate is heated to a temp. above 450 deg.C but below the m.pt. pref. 770-800 deg.C, to complete the dehydration and crystallisation.

- ADVANTAGE - The materials are used as polymer additives, cosmetic and medical cream thickeners, paper additives etc. (6pp).

MC - CPI: A08-R06 F05-A06D

UP - 1985-47

UE - 1985-51; 1986-03; 1986-12; 1986-20; 1986-21; 1990-28; 1990-34; 1993-01



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen: P 34 17 649.7  
②2 Anmeldetag: 12. 5. 84  
④3 Offenlegungstag: 14. 11. 85

⑦1 Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Rieck, Hans-Peter, Dr., 6238 Hofheim, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von kristallinen Natriumsilikaten

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen Natriumsilikaten mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  von 1,9 : 1 bis 3,5 : 1 aus amorphem Natriumsilikat. Wasserhaltiges amorphes Natriumsilikat mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  von 1,7 : 1 bis 3,75 : 1 und einem Wassergehalt von 5 bis 95 Gew.-% wird vernetzt mit 0,01 bis 30 Gew.-% Teilen des herzustellenden kristallinen Natriumsilikats (pro 100 Gew.-Teile  $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$  im wasserhaltigen amorphen Natriumsilikat). Die Reaktionsmischung wird durch Erhitzen entwässert. Man hält die entwässerte Reaktionsmischung so lange bei einer Temperatur, die mindestens  $450^\circ\text{C}$  beträgt, jedoch unter dem Schmelzpunkt liegt, bis das Natriumsilikat kristallisiert ist.

Anspruch 1

Verfahren zur Herstellung von kristallinen Natriumsilikaten mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  von 1,9 : 1 bis 3,5 : 1

5 aus amorphem Natriumsilikat bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserhaltiges amorphes Natriumsilikat mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  von 1,7 : 1 bis 3,75 : 1 und einem Wassergehalt von 5 bis 95 Gew.-% mit 0,01 bis 30 Gew.-Teilen des herzustellenden kristal-

10 linen Natriumsilikats (pro 100 Gew.-Teile  $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$  im wasserhaltigen amorphen Natriumsilikat) versetzt, man die Reaktionsmischung durch Erhitzen entwässert und man die entwässerte Reaktionsmischung solange bei einer Temperatur hält, die mindestens 450°C beträgt jedoch

15 unter dem Schmelzpunkt liegt, bis das Natriumsilikat kristallisiert ist.

Anspruch 2

20 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das eingesetzte wasserhaltige amorphe Natriumsilikat mit 1 bis 15 Gew.-Teilen des herzustellenden kristallinen Natriumsilikats (pro 100 Gew.-Teile  $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$  im wasserhaltigen amorphen Natriumsilikat) versetzt.

25

Anspruch 3

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte amorphe Natriumsilikat einen Wassergehalt

30 von 15 - 26 Gew.-% aufweist.

Anspruch 4

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

35 das eingesetzte Natriumsilikat einen Wassergehalt von 50 - 70 Gew.-% aufweist.

Anspruch 5

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl das amorphe wasserhaltige wie auch das zugegebene
- 5 kristallisierte Natriumsilikat ein Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  von 1,7 : 1 bis 2,3 : 1 aufweist.

Anspruch 6

- 10 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die entwässerte Reaktionsmischung mechanisch zerkleinert und dann solange bei einer Temperatur hält, die mindestens 450°C beträgt jedoch unter dem Schmelzpunkt liegt, bis das Natriumsilikat kristallisiert ist.

Verfahren zur Herstellung von kristallinen Natriumsilikaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen Natriumsilikaten mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  von 1,9 : 1 bis 3,5 : 1 aus amorphen Natriumsilikaten bei erhöhter Temperatur.

5

Die verschiedenen bekannten kristallinen Natriumsilikate lassen sich voneinander durch ihre Zusammensetzung - manchmal lediglich als  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis angegeben - sowie durch ihr jeweils spezifisches Röntgenbeugungsdiagramm unterscheiden. Häufig läßt sich ein Natriumsilikat bei unveränderter Zusammensetzung mit unterschiedlicher Kristallstruktur herstellen. Die einzelnen Formen werden sich im allgemeinen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften - wenn auch mitunter geringfügig - voneinander unterscheiden.

15

Es gehört zu den typischen Eigenschaften der kristallinen Natriumsilikate, daß sie mit äquivalenten Mengen an Salzsäure oder Schwefelsäure in freie Kieselsäuren überführt werden können. Die dazu notwendige Menge an Säure definiert die Ionenaustauschkapazität des Natriumsilikats und kann durch Titration bestimmt werden.

20

Die Herstellung der kristallinen Natriumsalze von Kieselsäuren mit einem  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 3 erfolgt üblicherweise durch Temperung von Natriumsilikat-Gläsern oder durch Erhitzen von Natriumcarbonat und Quarz (DE-OS 31 00 942).

25

Willgallis und Range (Glastechn. Ber., 37, 194 - 200 (1964)) beschreiben die Herstellung von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  durch Temperung von geschmolzenem und nicht geschmolzenem entwässertem Natronwasserglas. Sie zeigen, daß in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Kristallformen

30

erhalten werden. Die Herstellung von  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ist nach diesem Verfahren nicht möglich.

- 5 Benecke und Lagaly beschreiben in Am. Mineral., 62, 763 - 771 (1977) ein Verfahren zur Herstellung eines hydratisierten Natriumsilikats mit Kanemit-Struktur. Dabei wird in einem ersten Schritt  $\text{SiO}_2$  in Methanol dispergiert und mit kalter Natronlauge versetzt.
- 10 Das dort beschriebene Verfahren ist nicht nur relativ aufwendig bezüglich der kontrollierten Zugabe der einzelnen Substanzen, sondern erfordert auf Grund der Verwendung von Methanol (Brennbarkeit, Explosionsgefahr) spezielle Sicherheitsvorkehrungen.
- 15 Kristalline Natriumsilikate eignen sich als verstärkende Füllstoffe in Natur- und Synthesekautschuk, Silikonkautschuk, Kunststoffen, Papier, für kosmetische und medizinische Anwendungen, als Trägerstoffe für Öle
- 20 pflanzlicher und tierischer Herkunft und Biozide sowie für die selektive Absorption und Verdickung als Katalysator und Katalysatorträger. Beispiele für die Verwendung auf medizinischem und kosmetischem Gebiet sind kosmetische und medizinische Cremes und Salben, Zahn-
- 25 pasten, Puder und Gesichtsmasken. Kristalline Natriumsilikate mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  von 1,9 : 1 bis 3,5 : 1 verhalten sich ferner als Ionenaustauscher und lassen sich daher als Wasser enthärtende Mittel verwenden.
- 30 Da die bekannten Verfahren zur Herstellung dieser kristallinen Natriumsilikate sehr aufwendig sind, bestand die Aufgabe ein verbessertes Verfahren zu ihrer Herstellung aufzufinden. Dabei sollte ohne Zusatz organischer
- 35 Lösungsmittel gearbeitet werden und gut kristalline Natriumsilikate (mit möglichst wenig Verunreinigung)

anfallen. Dieses Verfahren sollte möglichst einfach durchführbar sein und ein Produkt liefern, das ohne großen Aufwand zerkleinert werden kann.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren löst diese Aufgabe. Dieses Verfahren zur Herstellung von kristallinen Natriumsilikaten mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  von 1,9 : 1 bis 3,5 : 1 aus amorphem Natriumsilikat bei erhöhter Temperatur ist dadurch gekennzeichnet, daß man wasserhaltiges  
10 amorphes Natriumsilikat mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  von 1,7 : 1 bis 3,75 : 1 und einem Wassergehalt von 5 bis 95 Gew.-% mit 0,01 bis 30 Gew.-Teilen des herzustellenden kristallinen Natriumsilikats (pro 100 Gew.-  
15 Teile  $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$  im wasserhaltigen amorphen Natriumsilikat) versetzt, man die Reaktionsmischung durch Erhitzen entwässert und man die entwässerte Reaktionsmischung solange bei einer Temperatur hält, die mindestens  $450^\circ\text{C}$  beträgt, jedoch unter dem Schmelzpunkt liegt, bis das Natriumsilikat kristallisiert ist.

20

Unter wasserhaltigem amorphem Natriumsiliat wird hier sowohl festes amorphes wie auch flüssiges Natriumsilikat (Wasserglas-Lösung) verstanden.

- 25 Für das Verfahren wird wasserhaltiges amorphes Natrium-  
silikat mit einem Wassergehalt von 5 bis 95 Gew.-%, vor-  
zugsweise von 15 bis 75 %, eingesetzt. Die Reaktions-  
mischung (ohne Impfkristalle) kann durch Auflösen von  
gefällter oder pyrogener Kieselsäure in Natronlauge her-  
30 gestellt werden. Es ist jedoch bevorzugt, von den groß-  
technisch gut zugänglichen Natriumsilikaten mit einem  
Wassergehalt von 15 bis 26 % (beispielsweise den Typen  
3 Na, 3 NaTS, 5 Na, 5 NaTS der Société Française Hoechst)  
und insbesondere wäßrigen Wasserglaslösungen (beispiels-  
35 weise Na 3/2, Na 4/1, Na 5/2, Na 6/2, Na 9/1, Na 10/2  
der Société Française Hoechst mit einem Molverhältnis



von  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2,01 bis 1 : 3,50 und einem Wassergehalt von etwa 50 bis 70 Gew.-% einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Natronwassergläser mit einem Molverhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von etwa 1 : 2,0 bis 1 : 2,3 oder etwa  
5 1 : 3,3 bis 1 : 3,5.

Durch Zugabe von alkalischen oder sauren Verbindungen oder auch  $\text{SiO}_2$  kann der Modul der Reaktionsmischung modifiziert werden. Als alkalische Verbindung kommen hier insbesondere  
10 Natriumcarbonat und vorzugsweise Natriumhydroxid in Frage. Eine Regulierung des Verhältnisses  $\text{Na}_2\text{O}$  (nicht neutralisiert):  $\text{SiO}_2$  durch Zugabe einer Säure, wie Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure ist möglich, sollte jedoch vermieden werden, da die Salze als Verunreinigungen in  
15 der Reaktionsmischung verbleiben. Soll  $\text{SiO}_2$  zur Korrektur des  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnisses von allzu alkalischen Ausgangssilikaten zugesetzt werden, so wird hierfür insbesondere amorphe Kieselsäure verwendet. Kristalline schwerlösliche  $\text{SiO}_2$ -Formen wie Quarz, Tridymit und kristalliner Cristobalit sollten vermieden werden, da bei  
20 ihrer Verwendung erhöhte Reaktionszeiten erforderlich werden und die Reinheit des Produktes schlechter wird.

Der Zusatz von Kristallkeimen des gewünschten Natriumsilikats zur Reaktionsmischung ist wesentlich. Bereits  
25 Mengen von 0,01 Gew.-% beeinflussen die Kristallisation positiv; bevorzugt werden jedoch Mengen von 1 bis 15 Gew.-%. Eine Erhöhung des Zusatzes auf über 30 Gew.-% (bezogen auf den wasserfreien Anteil der Reaktions-  
30 mischung) bringt keine weiteren Vorteile.

Die Zusammensetzung der Kristallkeime entspricht vorzugsweise der der reinen kristallinen Natriumsilikate. Das  
35  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis ist dadurch insbesondere 1 : 2 oder 1 : 3.

Vorzugsweise ist das gewählte  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis der Reaktionsmischung gleich dem des zugegebenen kristallinen Natriumsilikats.

- 5 Die Kristallkeime des kristallinen Natriumsilikats werden der Reaktionsmischung zumindest teilweise vor der Entwässerung zugesetzt. Man kann den Rest der Kristallkeim auch unmittelbar nach der Entwässerung zusetzen. In allen Fällen ist eine gründliche Durchmischung vorteilhaft, da sie die gleichmäßige Verteilung und die Entstehung eines nahezu homogenen Endprodukts fördert. Sofern in einem Reaktionsgefäß nacheinander mehrere Kristallisations-Ansätze gefahren werden, ist es möglich, die Reaktionsgefäße nicht vollständig zu entleeren. Auch auf diese Weise gelangt eine ausreichende Menge von Impfkristallen des kristallinen Natriumsilikats in die Reaktionsmischung.

- Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens entweicht nur Wasser; das Brutto-Molverhältnis  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  ändert sich nicht oder nur unwesentlich sofern etwas  $\text{Na}_2\text{O}$  verdampft. Daher sollte dieses Molverhältnis in der Ausgangsmischung möglichst dem des gewünschten Produkts entsprechen. Das in Form von Impfkristallen zugesetzte kristalline Natriumsilikat beeinflusst weitgehend das Molverhältnis des zunächst auskristallisierenden Natriumsilikats. Hat beispielsweise das amorphe Silikat ein Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  von 2,5 und Impfkristalle von Na-SKS-6 (vgl. Seite 9) mit einem Molverhältnis  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  von 2,0 werden zugesetzt, so wird ein Silikat erhalten, das in der Hauptsache aus Na-SKS-6 besteht und soviel einer silikatreicheren Komponente (z.B. Cristobalit) enthält, daß insgesamt ebenfalls ein Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$  von 2,5 resultiert.

35

Die Temperatur der Entwässerung ist nicht kritisch. Temperaturen von 150 bis 400°C reichen aus. Im allgemeinen

werden Ofentemperaturen von 200 bis 840°C verwendet. Jedoch beginnt die Wasserabspaltung schon bei etwa 140°.

5 In vielen Fällen wird beim Entwässern eine sirupöse Phase durchlaufen, die durch das Austreiben des Wasserdampfes aufschäumt. Nach Beendigung der Entwässerung ist diese aufgeschäumte Masse jedoch wieder fest.

10 Die Kristallstruktur wird nicht nur durch die Art der Impfkristalle, sondern auch durch die Kristallisations-temperatur mitbestimmt. Dieser Einfluß ist aus Arbeiten ohne Impfkristallen bereits bekannt, z.B. aus Z. Kristallogr. 129, S. 396 - 404 (1969); Glastechn. Ber. 37, 194 - 200 (1964).

15 Es ist überraschend, daß der Zusatz von Kristallkeimen nicht nur die Reaktionszeit deutlich verringert, sondern auch die Reinheit des Produktes wesentlich verbessert. Häufig wird sogar erst die Bildung einer speziellen  
20 Kristallphase bei der gewählten Kristallisationstemperatur ermöglicht, wenn ohne Kristallkeime eine andere - i.a. thermodynamisch stabilere - Kristallstruktur gebildet worden wäre.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren kann im Vakuum, bei Normaldruck, sowie bei Überdruck durchgeführt werden. Bei der Wasserabspaltung ist ein Überdruck jedoch ungünstig. Bei der Kristallisation kann der Druck insbesondere 0,1 bis 20 bar betragen. Bevorzugt wird jedoch Normaldruck.

30 Die Kristallisation kann diskontinuierlich und kontinuierlich durchgeführt werden. Letzere Variante kann in einem Strömungsrohr oder in einer Rührkessel-Kaskade durchgeführt werden.

35 Wie erwähnt, kommt es bei der Entwässerung zur Bildung eines Silikatschaums. Es ist vorteilhaft, den festen

Schaum zu mahlen und erst dann das Silikat kristallisieren zu lassen, weil sich auf diese Weise der Platzbedarf bei der Kristallisation deutlich vermindert.

Es ist auch möglich, die erste und die zweite Stufe

5 in nur einem Apparat, beispielsweise einer beheizten Mühle durchzuführen. Die Temperatur der Mahlung ist nicht kritisch. Aus wirtschaftlichen Gründen ist es jedoch vorteilhaft, hierfür nicht abzukühlen.

10 Während des Kristallisierens muß ein Schmelzen vermieden  
werden, da gerade das entwässerte amorphe Natriumsilikat  
besonders gut zu kristallinen Natriumsilikaten umgewandelt  
werden kann. Die minimale Kristallisationstemperatur be-  
trägt 450°C. Bevorzugt werden im allgemeinen Temperaturen  
15 zwischen 490 und 840°C. Die geeignete Temperatur wird am  
besten in Vorversuchen ermittelt. Sie ist vor allem ab-  
hängig vom Kristall-Typ des gewünschten kristallinen  
Natriumsilikats und dessen Zusammensetzung.

20 Es ist bekannt, daß in vielen Fällen verschiedene kristalline Modifikationen eines Stoffes bei unterschiedlichen Temperaturen verschiedene Stabilität aufweisen und sich daher ineinander umwandeln können, ähnlich der Umwandlung von Quarz in Tridymit und Cristobalit. Es ist  
25 aus diesem Grunde wichtig, für eine gezielte Synthese eines bestimmten Kristall-Typs die richtigen Reaktionsparameter, Molzusammensetzung, Temperatur und Zeit in Vorversuchen zu ermitteln. Wird nicht ein spezieller Kristall-Typ in reiner Form gewünscht und nur irgendein  
30 kristalliner Typ eines Natriumsilikats oder Gemische kristalliner Natriumsilikate, so ist das Einhalten spezieller Reaktionsbedingungen weniger wichtig.

Die Kristallisationszeit kann wenige Minuten bis zu we-  
35 nigen Stunden betragen. In Ausnahmefällen sind auch meh-  
rere Tage oder sogar Wochen notwendig. Die Kristallisa-  
tionsdauer ist dabei stark abhängig von der Kristallisa-

tionstemperatur und dem gewünschten Kristall-Typ. Besonders rasch kristallisiert (nach Zugabe von Impfkristallen) Na-SKS-6, etwas langsamer Na-SKS-5 und Na-SKS-7. Mehrere Stunden benötigt bei niedrigerer Temperatur die Kristallisation von Na-SKS-11. Bei Na-SKS-6 sind wenige Minuten (eventuell sogar Bruchteile einer Minute) bei etwa 770 bis ca. 800°C ausreichend. Vorausgesetzt wird hierbei, daß eine ausreichend hohe Kristallkeimkonzentration vorhanden ist und die Wärmezufuhr ausreichend ist (genügend große Heizoberfläche).

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Reaktionsmischung entwässert und kristallisiert werden, ohne daß gleichzeitig der Ansatz durchmischt wird. Es kann aber auch vorteilhaft sein, die Reaktionsmischung zeitweise gut zu durchmischen oder zu bewegen. Dies kann beispielsweise in einem Drehrohrofen geschehen.

Die Auskleidung des Reaktionsgefäßes kann durch metallische oder keramische Werkstoffe erfolgen. Das Oberflächenmaterial kann dabei in bekannter Weise bestimmte Kristall-Typen begünstigen.

Neben den Alkalimetallionen können zusätzlich auch andere Metallionen bei der Synthese anwesend sein, beispielsweise Bor, Germanium, Aluminium, Indium, Eisen, Arsen und Antimon sowie das Nichtmetall Phosphor. Sofern die Menge dieser Bestandteile, bezogen auf den Alkaligehalt, kleiner als 10 % ist, wird die Synthese nur unwesentlich beeinflusst. Zur Herstellung eines reinen kristallinen Natriumsilikats ist es vorteilhaft, auf die Zugabe von Fremdmetallen bei der Synthese zu verzichten. Größere Anteile an Aluminium im Ausgangsgemisch können zur Bildung von zeolithischen Nebenprodukten führen, ein geringer Aluminiumgehalt, wie er beispielsweise in technischem Wasserglas vorhanden ist, stört dagegen nicht.

- 8 -  
14

Es ist ein Vorteil des Verfahrens, daß es ohne organische Verbindungen durchgeführt werden kann.

- Es ist bekannt, daß kristalline Natriumsilikate mit einem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1:2 bis 1:3 mit Mineralsäuren in die entsprechenden Kieselsäuren überführt werden können. Mit Strukturuntersuchungen und Intercalations-Untersuchungen ist nachgewiesen worden, daß diese Kieselsäuren schichtartige Struktur haben. Man kann annehmen, daß auch die nach dem erfindungsgemäß Verfahren hergestellten kristallinen Natriumsilikate Schichtstruktur haben. Sie werden deshalb hier als Natriumsalze von Schichtkieselsäuren oder abgekürzt Na-SKS bezeichnet.
- 15 In den Tabellen 1 bis 4 sind die charakteristischen Röntgenbeugungslinien einiger kristalliner Natriumsilikate, die etwa eine Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  haben, aufgeführt. Na-SKS-5 ähnelt  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , Na-SKS-6 ähnelt  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , Na-SKS-7 ähnelt  $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und Na-SKS-11 ähnelt  $\gamma\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .
- 20 Bei der Angabe der relativen Intensitäten werden 0 bis 25 als schwach, 25 bis 50 als mittel, 50 bis 75 als stark und 75 bis 100 als sehr stark zugrunde gelegt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher  
25 erläutert.

#### Beispiele:

#### Versuchsdurchführung

- 30 In Beispiel 1 bis 3 werden jeweils 20 g Natronwasserglaslösung ( $\text{Na}$  9/1 der Société Française Hoechst mit einem molaren  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 2,06 ( $\pm 0,05$ ) : 1; Wassergehalt etwa 55 %) in einen Nickeltiegel gegeben,
- 35 der zuvor entweder in einem alkalischen Ultraschallbad oder in verdünnter Natronlauge bei 100 - 180°C gereinigt worden war.

Anschließend wird das Reaktionsgefäß in einen Ofen gestellt, der auf die gewählte Reaktionstemperatur vorgeheizt war. Dabei wird das Wasser rasch ausgetrieben und die Masse schäumt auf. Man erhält nach dem Abkühlen ein  
5 aufgeschäumtes Produkt.

### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Der Tiegel mit der Natronwasserglaslösung wird ohne Zugabe von Kristallkeimen eine Stunde auf 700°C erhitzt.  
10 Das Röntgenbeugungsdiagramm des Produktes ist in Tabelle 5 abgebildet. Man erhält ein Gemisch von Na-SKS-5 und Na-SKS-6.

### 15 Beispiel 2

Man setzt der Wasserglaslösung 1,0 g Na-SKS-5 (mit geringer Verunreinigung an Na-SKS-6) zu und erhitzt die Reaktionsmischung eine Stunde auf 700°C. Das Röntgenbeugungsdiagramm des Produktes ist in Tabelle 6 abgebildet. Man erhält Na-SKS-5 mit geringer Verunreinigung  
20 an Na-SKS-6.

Na-SKS-5 läßt sich herstellen gemäß Glastechn. Ber. 37,  
25 194 - 200 (1964). Das Produkt hat die ungefähre Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

### Beispiel 3

30 Man setzt der Wasserglaslösung 1,0 g Na-SKS-6 zu und erhitzt die Reaktionsmischung eine Stunde auf 700°C. Das Röntgenbeugungsdiagramm des Produktes ist in Tabelle 7 aufgeführt. Man erhält Na-SKS-6.

35 Na-SKS-6 läßt sich herstellen gemäß Zeitschrift für Kristallogr. 129, 396 - 404 (1969). Es hat die ungefähre Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

- 13

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Man stellt durch Zugabe von Natriumhydroxid zu 20 g einer Natronwasserglaslösung mit dem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Na}_2\text{O}$  von etwa 3,3 : 1 (Wassergehalt etwa 65 %) eine Lösung mit dem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Na}_2\text{O}$  von 1,75 : 1 her. Die Reaktionsmischung wird aufgeheizt und etwa 17 Stunden auf 550°C erhitzt. Das Röntgenbeugungsdiagramm ist in Tabelle 8 aufgeführt. Man erhält ein Gemisch von Na-SKS-5 (viel), Na-SKS-6 (wenig), Na-SKS-7 und Na-SKS-11 (wenig).

Na-SKS-7 läßt sich herstellen gemäß Glastechn. Ber. 37, 194 - 200 (1964) Na-SKS-11 läßt sich herstellen gemäß Glastechn. Ber. 37, 194 - 200 (1964), sowie gemäß Zeitschrift für Kristallogr. 129, 396 - 404 (1969).

Beispiel 5

Zu der Mischung aus Wasserglaslösung und NaOH von Beispiel 4 wird 1,0 g von Na-SKS-11 gegeben. Die Reaktionsmischung wird etwa 17 Stunden auf 550°C erhitzt. Das Röntgenbeugungsdiagramm ist in Tabelle 9 aufgeführt. Man erhält Na-SKS-11 mit geringen Verunreinigungen.



14

## Na-SKS-5

d ( $10^{-8}$ cm)	rel. Intensität
4,92 ( $\pm 0,10$ )	m - st
3,95 ( $\pm 0,08$ )	schw
3,85 ( $\pm 0,08$ )	m - st
3,77 ( $\pm 0,08$ )	st - sst
3,29 ( $\pm 0,07$ )	sst
3,20 ( $\pm 0,06$ )	schw
2,64 ( $\pm 0,05$ )	schw - m
2,53 ( $\pm 0,05$ )	schw
2,45 ( $\pm 0,05$ )	m - st
2,41 ( $\pm 0,05$ )	schw
2,38 ( $\pm 0,05$ )	schw

Tabelle 2:

## Na-SKS-6

d ( $10^{-8}$ cm)	rel. Intensität
4,92 ( $\pm 0,10$ )	schw
3,97 ( $\pm 0,08$ )	sst
3,79 ( $\pm 0,08$ )	m - st
3,31 ( $\pm 0,07$ )	schw
3,02 ( $\pm 0,06$ )	schw - m
2,85 ( $\pm 0,06$ )	schw
2,65 ( $\pm 0,05$ )	schw
2,49 ( $\pm 0,05$ )	schw
2,43 ( $\pm 0,05$ )	m

Tabelle 3

Na-SKS-7

d (10 <sup>-8</sup> cm)	rel. Intensität
7,96 (± 0,16)	schw
6,00 (± 0,12)	st - sst
5,48 (± 0,11)	schw
4,92 (± 0,11)	schw
4,30 (± 0,09)	m
4,15 (± 0,08)	st
3,96 (± 0,08)	st - sst
3,78 (± 0,08)	m - st
3,63 (± 0,07)	sst
3,31 (± 0,07)	schw
3,12 (± 0,06)	schw - m
3,08 (± 0,06)	schw - m
3,06 (± 0,06)	m - st
2,97 (± 0,06)	st - sst
2,85 (± 0,06)	schw
2,70 (± 0,05)	schw - m
2,66 (± 0,05)	m - st
2,63 (± 0,05)	schw
2,59 (± 0,06)	schw - m
2,54 (± 0,05)	schw - m
2,43 (± 0,05)	sst

Tabelle 4

Na-SKS-11

d ( $10^{-8}$ cm)		rel. Intensität
6,08	( $\pm$ 0,12)	schw
5,88	( $\pm$ 0,12)	schw - m
4,22	( $\pm$ 0,08)	sst
3,26	( $\pm$ 0,07)	schw - m
3,03	( $\pm$ 0,06)	schw - m
2,94	( $\pm$ 0,06)	m
2,89	( $\pm$ 0,06)	schw
2,64	( $\pm$ 0,05)	schw - m
2,56	( $\pm$ 0,05)	schw - m
2,49	( $\pm$ 0,05)	schw
2,43	( $\pm$ 0,05)	schw

Tabelle 5  
(Beispiel 1)

17

2THETA	d	I/I <sub>0</sub>
12,90	6,86	3
14,80	5,98	28
16,30	5,43	4
18,00	4,92	46
20,80	4,27	11
21,20	4,19	11
21,50	4,13	21
21,90	4,06	1
22,50	3,95	86
23,10	3,85	35
23,55	3,77	100
24,60	3,62	36
25,70	3,46	4
25,90	3,44	6
27,00	3,30	70
27,90	3,20	16
28,75	3,10	11
29,20	3,06	17
29,60	3,02	15
30,20	2,96	29
30,85	2,90	9
31,50	2,84	11
32,90	2,72	4
33,30	2,69	7
33,85	2,65	26
34,65	2,59	11
35,40	2,53	20
36,10	2,49	9
36,65	2,45	31
37,10	2,42	46
37,75	2,38	11
38,60	2,33	3
39,70	2,27	3

## Tabelle 6

18

(Beispiel 2)

2THETA	d	I/I <sub>0</sub>
14,70	6,02	6
18,00	4,92	60
21,30	4,17	6
22,50	3,95	51
23,10	3,85	53
23,55	3,77	100
24,60	3,62	8
25,65	3,47	4
25,95	3,43	4
27,10	3,29	99
27,80	3,21	20
28,80	3,10	6
29,55	3,02	9
30,15	2,96	6
30,80	2,90	3
31,50	2,84	6
32,70	2,74	4
33,95	2,64	25
35,45	2,53	17
36,10	2,49	6
36,65	2,45	38
37,10	2,42	26
37,75	2,38	17

Tabelle 7

19

(Beispiel 3)

2THETA	d	I/I <sub>0</sub>
12,90	6,86	3
14,80	5,98	18
18,10	4,90	11
20,80	4,27	8
21,20	4,19	13
21,50	4,13	15
22,50	3,95	100
23,55	3,77	47
24,50	3,63	27
25,90	3,44	9
27,00	3,30	7
27,80	3,21	2
28,70	3,11	8
29,20	3,06	11
29,60	3,02	18
30,15	2,96	19
30,80	2,90	10
31,50	2,84	13
33,00	2,71	4
33,30	2,69	6
33,70	2,66	11
34,70	2,58	8
35,00	2,56	7
35,45	2,53	7
36,00	2,49	12
37,10	2,42	47
39,35	2,29	4

Tabelle 8

20

(Beispiel 4)

2THETA	d	I/I <sub>0</sub>
14,90	5,94	26
18,05	4,91	56
20,75	4,28	7
21,50	4,13	12
22,45	3,96	42
23,10	3,85	48
23,50	3,78	100
24,55	3,62	33
27,00	3,30	92
27,80	3,21	20
28,70	3,11	14
29,20	3,06	28
30,00	2,98	30
30,75	2,91	5
31,50	2,84	5
33,80	2,65	31
34,60	2,59	15
35,45	2,53	18
36,60	2,45	43
37,00	2,43	57
37,75	2,38	14
42,10	2,14	4
43,20	2,09	7
45,20	2,00	7
46,00	1,971	12
46,60	1,947	12
47,90	1,898	9
48,60	1,872	21
49,50	1,840	11

Tabelle 9

21

(Beispiel 5)

2THETA	d	I/I <sub>0</sub>
14,60	6,06	11
14,80	5,98	12
15,05	5,88	29
16,80	5,27	4
17,95	4,94	11
21,10	4,21	100
21,50	4,13	10
22,50	3,95	11
23,10	3,85	9
23,50	3,78	19
23,90	3,72	5
24,50	3,63	12
25,00	3,56	5
25,75	3,46	5
26,00	3,42	5
27,00	3,30	19
27,40	3,25	15
27,70	3,22	7
28,40	3,14	6
28,75	3,10	8
29,50	3,03	35
31,10	2,97	19
30,45	2,93	30
31,00	2,88	8
32,50	2,75	2
33,35	2,68	10
34,00	2,63	25
34,20	2,62	17
35,05	2,56	22
35,80	2,51	5
36,60	2,45	8
37,00	2,43	19
37,80	2,38	4
38,95	2,31	9
40,00	2,25	2
40,60	2,22	5
41,50	2,17	5
42,05	2,15	7
44,20	2,05	3
46,00	1,971	4
48,10	1,890	5
48,70	1,868	5